

600WM机组湿法脱硫废水处理系统的优化改造

宋兆瑞 周剑锋 李学雷 李忠民

内蒙古蒙东能源有限公司

摘要: 硫属于一种化学物质,在火力发电厂烟气脱硫生产的时候,其中含有很多不可溶物质,例如氟化钙、氟化物等方面,甚至含有大量的金属元素,这样废水水质无法达到排放标准,并且如果处理不到位,就会对生态环境造成严重影响。因此,在火力发电厂烟气脱硫废水处理的时候,根据废水中杂质的来源以及特点,严格落实处理方式和处理工艺,确保废水达到排放指标,尽最大可能降低对生态环境的影响,这样对于火力发电厂的发展也是非常有利的。

关键词: 600WM机组;湿法脱硫废水处理系统;优化改造

【DOI】10.12252/j.issn.2096-627X.2022.02.078

前言

在烟气脱硫操作过程中会产生杂质比较复杂的废水,而在水污染综合治理过程中,各个技术的使用和工艺的选择都会影响到水体的质量。本文就已经投入运行的电厂进行深入探讨,根据脱硫废水水质的基本情况进行总结,具体如下表所示,结合工程经验和表格中的信息,发现脱硫废水具有水质波动大、重金属超标、盐分及悬浮物含量高的特点。

一、脱硫废水零排放现状概述

燃料短缺与污染,已经成为影响我国经济社会可持续发展的主要矛盾。用水量高和用水严重浪费的情况也普遍存在。节约用水、清洁化生产,对我国社会经济的持续发展产生重要的战略意义。随着我国环保、水环境日益受到人们的关注,燃煤电厂等大型企业SO₂排放标准的日益严格,而烟气湿法脱硫技术在煤炭行业得到推广后,其产生的脱硫废气由于盐分浓度过大,一直是废水处理的难点。近几年,随着我国环境污染治理水平的不断提高,脱硫废水零排放关键技术的研发也越来越受到了有关技术人员的关注,特别是作为燃煤电站的脱硫废水零排放关键技术的可靠性问题越来越受到人们的关注。燃煤电厂虽然耗水较多,但剩余电量较多,因此,其“零排放”已成为中国国内污水处理的一个主要趋势。火力发电厂的湿法施工产生脱磺碱基废水,和火力发电厂其他系统中生成的废水有较大区别,是中国火力发电厂的废水体系中条件最复杂、环境污染最严重的一种。脱硫废水中含有高浓度的悬浮液、多氯根、高含盐量、高浓度有机废物等,其中重金属含量高,环境污染严重,因此必须实现脱硫废水的零排放。目前,燃烧电厂产生的热交换污染废水、反渗透浓水、化水、电厂其他生产过程废水等都集中在脱硫塔内,所以脱磺碱基废水已成为该企业的最终废弃物,且污染程度进一步

加剧。在高含盐量较高的废水中,采用混合灰池和喷煤场喷淋是最简便的办法,但这样做会影响到煤场或煤场的喷淋操作。此外,还采用了“预处理+蒸发+结晶”技术,将蒸汽干燥系统的冷凝水应用于电厂等行业,可实现脱水的零排放。

二、脱硫废水的来源及特点

(一) 脱硫废水的来源

从目前国内火力发电厂的运行状况来看,湿法脱硫烟气中的脱硫废水是由烟气脱硫塔排放出来的,通常是根除SO₂过程中,烟气中的HCl、HF等酸性物质也会被吸收到脱硫浆中。由于脱硫浆液的回收利用,虽然HCl、HF等酸性气体的浓度远远低于SO₂,但是随着脱硫工艺的不断发展,该浆液中的Cl、F含量将会逐步增加。在浆液中,Cl和F结合,可以起到阻隔石灰石溶解的效果,从而使脱硫效果下降;因此,增加氯浓度也会降低脱硫效率,降低石膏质量,并对管道和系统造成一定的腐蚀。为了使系统稳定工作,保证脱硫效果,提高石膏产品质量,必须进行一定的处理,通常情况下,对泥浆Cl浓度的控制应在20kg/m³以下。

(二) 脱硫废水的特点

石灰石质量、脱硫系统设计和运行、脱硫前污染物控制设备、燃煤质量等都会对脱硫废水的水质和水量产生一定的影响。其中,石灰石是脱硫废水的主要污染物,如:脱硫废水中的Ni、Zn以及黏土杂质中的细小颗粒、铝、硅等。烟气脱硫工艺的设计和操作对烟气的水质有很大的影响,包括添加剂的使用、氧化程度、氧化方法和设备的选择。烟气净化装置是烟气净化、脱氮的装置。提高除尘效率会使脱硫废水中悬浮微粒的浓度有所下降,但是细小颗粒的飞灰也会使脱硫废水中的挥发性金属含量升高;脱硝装置能够提高Cr³⁺的含量,使Cr³⁺

转变成毒性更大、溶解性更好的 Cr^{6+} ；氨气从脱硝系统中逸出，会使脱硫废水中氨氮含量升高。同时，燃煤质量对脱硫废水的影响也很大，高硫煤和高氯煤都会使其排放量增大。脱硫废水具有如下特点：

(1) 水质不稳定。由于燃料性能、石灰石质量和脱硫装置的操作等各种因素限制，尽管同一脱硫装置的不同阶段排放也可以产生很大差异。

(2) 水质呈弱酸性。pH酸碱度通常在4~6.5之间。

(3) 悬浮物浓度大。通常为10000~150000mg/L左右，其成分主要有灰分、惰性物质和絮凝沉淀物等。

三、脱硫废水处理技术路线

(一) 脱硫废水达标处理技术路线

脱硫废水排放标准中污染物控制因子有总镉、总铅、总汞、总砷、总锌、总镍、悬浮物、氟化物、硫化物、COD、pH、氨氮、石油类等。

1. 一类污染物达标排放技术

脱硫废水一类污染物主要有镉、铅、汞、砷、锌和镍，镉、铅、砷、锌、镍的去除普遍采用化学沉淀法，即通过投加石灰乳或氢氧化钠将废水pH调节至9.0~9.5，使重金属离子以氢氧化物沉淀的形式分离去除。由于氢氧化物沉淀对汞的去除能力有限，一般采用投加硫化物生成溶解度更小的硫化汞沉淀的形式去除汞，硫化物主要包括有机硫化物（如三巯基均三嗪三钠盐（TMT）、三硫代碳酸钠（STC）、二硫代氨基甲酸钠（DTC））和无机硫化物（硫化钠、硫化亚铁、硫化氢）2大类，其中STC、DTC和无机硫化物毒性较大，TMT在实际工程中应用最为广泛。此外，国内外学者还研究了吸附法（壳聚糖、活性炭、沸石等）、流化床、生物法、铁氧微晶体技术对废水重金属的去除效果，但均没有大规模工程应用。主要是由于脱硫废水COD、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、Cl和 SO_4^{2-} 等物质浓度高，且远高于重金属浓度，会与重金属离子产生较强竞争，易使活性炭和沸石等吸附材料快速失效。脱硫废水盐质量浓度一般达到30000~50000mg/L，不适宜微生物生存，限制了生物法在脱硫废水处理中的应用。流化床法主要是利用生成的氢氧化铁和二氧化锰吸附重金属，对重金属去除能力有限，特别是对汞的去除效果较差。脱硫废水悬浮物和各类离子浓度非常高，水质复杂，铁氧微晶体技术的零价铁系统难以保证稳定的活性，因此没有大规模工程应用。

2. 二类污染物达标排放技术

脱硫废水二类污染物主要有悬浮物、氟化物、硫

化物、COD、pH和氨氮。脱硫废水氟化物主要来源于烟气、工艺水和石灰石，一般采用化学沉淀法处理。但是由于离子效应对 CaF_2 溶度积的影响，出水F质量浓度很难 $<10\text{mg/L}$ ，导致部分对脱硫废水氟化物排放要求高的电厂不能达标排放。可通过寻求复合盐沉淀深度除氟技术，满足高标准下脱硫废水达标排放的要求。脱硫废水COD去除工艺主要有曝气法、类Fenton法、氧化法（过氧化氢、次氯酸钠、高锰酸钾、次氯酸钙、高氯酸钾等）、絮凝沉淀法及其组合工艺，还有学者研究了催化氧化法、生物法、沸石吸附法对脱硫废水有机物去除效果的影响。对于大部分电厂，脱硫废水COD主要是还原性无机物质，一般采用曝气法和次氯酸钠氧化法相组合的工艺即可实现脱硫废水COD的达标排放。

(二) 脱硫废水厂内回用技术路线

脱硫废水厂内回用方式包括湿除渣和干灰调湿。

1. 湿除渣系统补充水

对于湿除渣电厂，可将脱硫废水作为湿除渣系统补水，低pH（5.0~5.7）的脱硫废水与碱性（12.0~13.0）的渣水中和后，冲渣水pH为8.5~9.5，缓解了系统结垢现象。但是脱硫废水在湿除渣系统浓缩后，高浓度的Cl可穿透捞渣机普通碳素钢金属表面的保护膜，造成缝隙腐蚀和孔蚀，可根据湿除渣系统环境采用防腐涂料、牺牲阳极等防腐措施。脱硫废水 SO_4^{2-} 浓度也很高，但由于高浓度Cl的同时存在能够减轻混凝土受 SO_4^{2-} 腐蚀的破坏程度，一般不考虑 SO_4^{2-} 对湿除渣系统混凝土的腐蚀。湿除渣消耗脱硫废水的技术适用于脱硫废水水量少且可满足湿除渣系统水量和盐量平衡的电厂，如水源Cl浓度低、烧低氯煤的沿江直流冷却型电厂。

2. 干灰调湿、灰场蒸发

脱硫废水可用于干灰调湿，根据《发电厂节水设计规程》（DL/T5513—2016），干除灰系统调湿水量宜按灰量的20%确定。干灰调湿灰中 SO_3 、 MgO 、氯和重金属等含量增加，可能影响灰的综合利用（如制水泥、制砖等）。干灰调湿消耗脱硫废水的技术适用于灰渣综合利用条件差且有大面积灰场的电厂，如内蒙古、东北和西北地区的电厂。机械雾化蒸发塘处理脱硫废水成本低，适用于西北干旱地区；此技术灰场需要作防渗处理，以防污染地下水，以及需考虑盐分蒸发对灰场周围植被的影响。

(三) 脱硫废水零排放技术路线

脱硫废水零排放技术路线一般为“预处理+浓缩减量+固化”。

1. 预处理技术路线

脱硫废水 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、硅浓度较高,各厂 Ca^{2+} 浓度相差不大, Mg^{2+} 浓度相差非常大,且 Mg^{2+} 浓度一般高于 Ca^{2+} 浓度。脱硫废水 Mg^{2+} 主要来源于脱硫用石灰石,各地区石灰石中镁含量相差很大。脱硫废水预处理的目的是去除 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、硅和悬浮物等,降低后续处理系统结垢、污堵风险,保证后续系统运行稳定。(1)化学软化。常用的化学软化药剂为 NaOH 、 Na_2CO_3 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{Na}_2\text{CO}_3$,2种药剂均对 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 有较高的去除率,出水总硬可低于 1.0mmol/L 。 $\text{NaOHNa}_2\text{CO}_3$ 药剂中 Na_2CO_3 加药量小,对硅去除率低,生成的沉淀物沉降效果差;由于 Na_2SO_4 商品价格远低于 Na_2CO_3 ,可采用 Na_2SO_4 代替部分 Na_2CO_3 ;限于 CaSO_4 的溶度积和离子效应,常采用 $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{CO}_3$ 联合软化去除 Ca^{2+} 。此外,还可采用脱硫吸收塔烟气中的 CO_2 去除脱硫废水中的 Ca^{2+} 。(2)固液分离。脱硫废水中残留的悬浮物和化学软化产生的沉淀物,需进行固液分离将其从水中去除。常见的固液分离方法有2类,混凝沉淀和管式微滤膜(TMF)。因此,一般先用RO对脱硫废水进行预浓缩,RO浓水再经FO、ED和MD浓缩至可结晶固化水平,以降低投资成本。RO按结构形式可分为海水反渗透(SWRO)、碟管式反渗透(DTRO)和震动膜RO。除震动膜工艺外,其余膜浓缩工艺均需要设置软化预处理单元,软化预处理效果直接影响膜系统的稳定运行。由于脱硫废水结垢离子浓度非常高,软化预处理效果略有下降,软化预处理出水中残留的 Ca^{2+} 浓度高,容易导致膜系统浓水侧迅速结垢污堵。目前,震动膜工艺在脱硫废水浓缩处理领域还没有实际投运的工程案例。此外,目前国内脱硫废水膜浓缩工程基本没有单独设置有机物去除单元,但是部分电厂脱硫废水有机物浓度较高,有机物对高盐废水膜浓缩系统污堵的影响值得进一步关注。(2)热法浓缩减量。目前应用最广泛的热法浓缩工艺为多效蒸发(MED)技术和机械式蒸汽再压缩(MVR)技术。MED将蒸汽的热能进行循环并多次重复利用,以减少热能消耗、降低成本。虽然MED把前效产生的二次蒸汽作为后效的加热蒸汽,但第一效仍然需要不断补充大量新鲜蒸汽,并且末效产生的二次蒸汽还需要冷凝水冷凝,整个蒸发系统比较复杂。另外,效数增加,设备费用会相应增加,每一效的传热温差损失也会增加,使得传热温差减小,设备的生产强度下降,一般最多只做到四段。四段MED蒸汽耗量为 0.35t/m^3 ,电耗为 $10\sim 15\text{kW}\cdot\text{h/m}^3$,已应用于广东河源电厂零排放系统。MVR通过蒸汽压缩机将二次蒸汽压缩,充分利用二次蒸汽的潜热替代新鲜蒸汽,且无需二

次蒸汽冷却系统,可节约大量冷却水,从而达到节能和降低运行成本的目的。MVR浓缩液盐质量浓度可达 250g/L 。MVR在运作过程中几乎无需额外补充新鲜蒸汽,耗电也仅来自驱动蒸发器内废水、蒸汽、冷凝水循环和流动的水泵、蒸汽泵和控制系统,约为 $20\sim 46\text{kW}\cdot\text{h/m}^3$ 。由于MED需要不断消耗蒸汽,而MVR仅运行初期消耗蒸汽,运行过程中不消耗蒸汽,蒸汽按 200元/t 、电价按 $0.5\text{元}/(\text{kW}\cdot\text{h})$ 计,MED和MVR吨水运行成本分别约为 75元 和 15元 ,MVR综合运行成本低于MED。MVR已应用于广东佛山三水恒益电厂和湖北国电汉川电厂脱硫废水零排放系统。热法浓缩是当今的研究热点,出现了较多新技术,如负压低温多效蒸发浓缩、烟气余热闪蒸浓缩和载气萃取等。其中,负压低温多效蒸发浓缩和烟气余热闪蒸浓缩可将脱硫废水盐质量浓度浓缩至 150000mg/L 以上,2种工艺均不需要软化预处理,通过晶种法防垢,但由于脱硫废水水质复杂,其防垢效果有待验证;载气萃取可将脱硫废水盐质量浓度浓缩至 250000mg/L ,对进水结垢离子浓度要求较高,需要软化预处理,已在江苏某电厂有实际运行的工程案例。(3)烟气脱氯减量。脱硫废水水量一般由吸收塔内脱硫浆液中的 Cl^- 浓度确定,而脱硫浆液中的 Cl^- 大部分来源于烟气,因此可通过降低烟气中氯含量减少脱硫废水水量。已有学者提出向空气预热器后烟道内喷入碱液,碱液与烟气中的 HCl 反应生成的产物被吸附到飞灰上,在除尘单元随飞灰一起脱除;当 HCl 被大量脱除后,脱硫废水排放量将大幅度降低,经计算脱硫废水可减量约 70% 。该方法目前正在开展现场中试试验研究,还没有实际运行的工程案例。

结束语

通过以上问题研究和讨论可以看到,在经济全球化的今天,要想真正的提高能源利用率,降低环境污染,就必须对火力发电厂进行适当的改造,降低在燃料生产过程中产生的硫化物,这将极大地改善电厂的环保和经济性。采用零排放方法处理脱硫废水,可以有效地减少火力发电厂的运行费用,从而使其在国民经济中的地位得到进一步地提升。

参考文献

- [1] 刘俊. 脱硫废水零排放软化浓缩工艺应用实例[J]. 工业用水与废水, 2021, 52(6): 52-56.
- [2] 刘艇安, 许勇毅, 郭磊, 等. 火电厂湿法脱硫废水零排技术研究进展[J]. 应用化工, 2021, 50(8): 2313-2316.